

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-317478

(43)Date of publication of application : 09.11.1992

(51)Int.Cl.

C04B 38/06
B22D 41/02
C04B 35/52
C22B 21/06

(21)Application number : 03-108118

(71)Applicant : NIPPON DENKYOKU KK

(22)Date of filing : 15.04.1991

(72)Inventor : IRIE YOSHIRO
WAKASA TSUTOMU
KUBOTA TOKIO

(54) CARBONACEOUS REFRACTORY FOR TREATING MOLTEN LIGHT METAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbonaceous refractory having the thermal shock resistance appropriate to melt, hold and refine a light metal such as aluminum and magnesium and capable of preventing the infiltration of the molten metal into the pore.

CONSTITUTION: The total porosity of this carbonaceous refractory is controlled to $\geq 15\%$, the air permeability to 2 millidarcy and the heat conductivity to 10-40kcal/mh° C. An org. binder is added to 100 pts.wt. of the mixture consisting of ≥ 10 pts.wt. of graphite, 5-10 pts.wt. of metallic silicon powder, 5-10 pts.wt. of alumina powder and the balance anthracite, the mixture is kneaded and formed, and the formed body is embedded in coke breeze and fired to obtain the refractory.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317478

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/06	J	7202-4G		
B 2 2 D 41/02	A	7819-4E		
C 0 4 B 35/52	C	7310-4G		
C 2 2 B 21/06		7619-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-108118	(71) 出願人	591098798 日本電極株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月15日	(72) 発明者	入江 義朗 東京都港区三田3丁目13番12号 日本電極株式会社内
		(72) 発明者	若狭 勉 静岡県庵原郡蒲原町蒲原5600 日本電極株式会社蒲原工場内
		(72) 発明者	久保田 時雄 静岡県庵原郡蒲原町蒲原5600 日本電極株式会社蒲原工場内
		(74) 代理人	弁理士 松永 圭司

(54) 【発明の名称】 軽金属溶湯処理用炭素質耐火物及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウムやマグネシウム等の軽金属の溶解、保持、精製処理用に好適な耐熱衝撃性、気孔内への溶湯侵入防止特性に優れた炭素質耐火物を得る。

【構成】 炭素質耐火物の特性として、全気孔率15%以上、通気率2ミリタ/分未満、熱伝導率10~40kcal/mh℃に規定し、該耐火物を黒鉛10重量部以上、金属珪素粉5~10重量部、アルミナ粉5~10重量部、残り無煙炭として合計100重量部とした混合物に有機バインダーを加えて混練成形し、コークスブリーズ中に埋没して焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全気孔率が15%以上、通気率が2ミリダ/㎡未満で、熱伝導率が10～40kcal/㎡℃であることを特徴とする軽金属溶湯処理用炭素質耐火物。

【請求項2】 黒鉛10重量部以上、金属珪素粉5～10重量部を含有する混合物に有機バインダーを加えて混練成形し、還元性窒素雰囲気中で焼成することとを特徴とする請求項1記載の軽金属溶湯処理用炭素質耐火物の製造法。

【請求項3】 金属珪素粉5～10重量部、アルミナ5～10重量部を含有する混合物に有機バインダーを加えて混練成形し、還元性窒素雰囲気中で焼成することとを特徴とする請求項1記載の軽金属溶湯処理用炭素質耐火物の製造法。

【請求項4】 黒鉛10重量部以上、金属珪素粉5～10重量部、アルミナ5～10重量部を含有する混合物に有機バインダーを加えて混練成形し、還元性窒素雰囲気中で焼成することとを特徴とする請求項1記載の軽金属溶湯処理用炭素質耐火物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、アルミニウムやマグネシウム等の軽金属の溶解、保持、精製処理に必要な各種炉、取り鍋、鑪等の内張りを使用する炭素質耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、たとえばアルミニウム及びアルミニウム合金の溶解炉、保持炉、脱ガス槽、濾過槽、取り鍋、湯溜り、鑪等の内張り材としては、主に $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系の定形、不定形耐火物が使われている。鉄鋼用耐火物に比べて、軽金属用耐火物は使用温度が低いので耐火度が低くてもよい筈であるが、浸透したアルミニウムやマグネシウムが耐火物中の SiO_2 を還元して Si と Al_2O_3 や MgO を生成するために、耐火物の結合組織が損傷を受けて寿命が短くなるばかりでなくメタルが Si や Al_2O_3 系または MgO 系非金属介在物で汚染される。 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系の定形、不定形耐火物の施工使用上の問題点としては、①モルタルやキャストブルの養生及び乾燥に長期間を要し、工期が長い。②耐熱衝撃性に乏しく、予熱が不十分であると剥離や爆裂を起こし易い。③溶融メタルが気孔中に浸透し、結合組織が損傷を受けると同時に、メタルが Si や介在物で汚染される。④冷却時に表層にメタルが固着し、これを剥す時の耐火物の損傷とメタル損失が大きい。等があげられる。これに対し、黒鉛、無煙炭を主成分とする炭素質耐火物は、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系れんがと異なり、著しく大きなブロック（例えば600×700×3000mm）の製造が可能であり、また、機械加工が容易な為、大型一体形成物やカーボンセメントによる接着形成物の製作を可能とする。従って、板状断熱材等を併用すれば、水

を全く使わない乾式施工が可能となり、従来の養生・乾燥期間は不要となる。これは、新設及び張り替え工期を著しく短縮する副次効果をもたらす。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 発明者らは、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系耐火物の問題点及び炭素質耐火物の利点に鑑み、軽金属溶湯処理用に炭素質耐火物を用いることとし、軽金属溶湯用としては特に耐熱衝撃性、及び気孔内への軽金属溶湯の侵入を防止することが重要であり、耐熱衝撃性を大とするためには全気孔率を十分に確保し、適切な熱伝導率を保有し、かつアルミニウム溶湯の気孔内への浸透を防止するためには通気率を小さくすることが必要であることを見だし、かかる条件を具備した炭素質耐火物の製造方法の研究を進め、本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、全気孔率が15%以上、通気率が2ミリダ/㎡未満で、熱伝導率が10～40kcal/㎡℃であることを特徴とする軽金属溶湯処理用炭素質耐火物及びその製造方法が提供される。

【0005】 アルミニウムやマグネシウムメタルが炭素質耐火物の気孔中に浸透すると、化学的損傷を与えないまでも、両者の熱膨張係数の違いによって、加熱冷却時に大きな熱応力が発生し、物理的損傷を起こして亀裂や剥離を生成する原因となる。また、メタルが浸透すると、凝固メタルを剥すときに耐火物の表層が大きく損傷する。特にアルミニウム溶湯は鉄溶湯よりも気孔に浸透し易く、常圧で3μm以上の気孔に侵入する。メタルの浸透を防止する為には粗大気孔を皆無にする必要があるが、粗大気孔が少量の場合は、細孔径分布よりも通気率の測定の方が有害な粗大気孔の存在を鋭敏に検知できる。発明者らは、軽金属、特にアルミニウム溶湯処理用炭素質耐火物の場合、通気率が2ミリダ/㎡未満、好ましくは0.1ミリダ/㎡以下であれば、メタルの浸透と固着を防止できることを発見した。従って、通気率を2ミリダ/㎡未満とすることが必要である。

【0006】 耐熱衝撃性を大きくするためには、ある程度以上の気孔量を確保する必要がある。全気孔率が小さくなると弾性率が大きくなって靱性が失われる。全気孔率は15%以上であることが必要で、この値以下では、耐熱衝撃性が劣る。また、熱伝導率が小さくなると、過渡的に大きな温度差を生じて、熱応力により亀裂や剥離が発生する。高温メタルを注入する時の炭素質耐火物の熱衝撃損傷を防ぐためには、15%以上の気孔率とともに熱伝導率が10～40kcal/㎡℃であることが必要である。10kcal/㎡℃未満では熱衝撃損傷を起こす虞があり、40kcal/㎡℃を超えると、放熱が大きくなってメタルが冷え易くなる弊害を起こす虞がある。

【0007】 通常の炭素質耐火物の通気率は、数10～数100ミリダ/㎡である。通気率を小さくするために

C 86
Si 8
Al₂O₃ 6

(3)

特開平4-317478

3

は、超微粉を含む最密充填配合の採用、熱硬化性レジンバインダーの使用、強圧成形、加圧焼成、充填処理等の手段が考えられるが、これらはいずれも大型ブロックの製造に適さないか、または、全気孔率を著しく低下させる。

【0008】全気孔率が15%以上で、しかも通気率が2ミリダイン未満という、極めて特異な気孔組織を持つ炭素質耐火物を製造する為には、原料の炭素質骨材に金属珪素粉と有機バインダーを加えて混練成形し、コークスブリーズに埋没する等の手段で還元性窒素雰囲気として1150~1500℃に焼成することによって、気孔内にひげ状珪素化合物を生成させて細孔径化する。すなわち分散された金属珪素粉は、高温でバインダー、コークスや気相中のCO及びN₂と反応し、SiC、Si₃N₄、Si₃N₂O₅、Si₃N₄等のひげ状珪素化合物を生成する。これらのひげ状結晶は、金属珪素粒子の表面からVLS（気体、液体、固体）機構によって栗の「いが」状に多数発生し、成長し、もつれた糸の様に気孔内に広がって細孔径化を達成する。このとき全気孔率は余り代わらないが、通気率は1/50~1/100に低下する。また、平均細孔径も数μmのものが、0.2μm以下に減少する。焼成温度が1150℃以下では焼成が不十分となり、また1500℃以上では珪素化合物の一部が分解し始める。金属珪素粉の添加量は、混合原料100重量部中、5~10重量部の範囲が好ましく、5重量部未満では、細孔径化効果が不十分で、10重量部を越えると未反応の金属珪素が残留し、溶湯を汚染する虞がある。

【0009】炭素質骨材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、鱗状黒鉛、無煙炭等が使われる。熱伝導度は、黒鉛の配合量及び無煙炭の焙焼温度を変えることによって調節される。黒鉛を用いることにより熱伝導率を大きくすることができ、熱伝導率を10kcal/mh℃とするためには、黒鉛配合量は10重量部以上とする必要がある。炭素質耐火物は不活性雰囲気下や酸素が到達しない炉底部、及び間欠的に高温にさらされる罐など、酸化の少ない部所に使われる。細孔径化されると酸素が気孔内に拡散し難くなり、耐酸化性は通常の炭素質耐火物の数倍に向上する。

【0010】さらに、耐酸化性が要求される場合には、原料にアルミナ粉、ジルコン粉や炭化珪素粉を添加し、通気率を小さくする。アルミナの配合量は、混合原料中で5~10重量部の範囲とすることが好ましく、5重量部未満では、耐酸化性はあまり向上せず、10重量部を超えるとアルミナ等により溶湯を汚染する虞があるからである。バインダーには、コールタールピッチ、石油ピッチ、液状フェノールレジン、フェノールレジン粉末等が使われる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

4

実施例 1

人造黒鉛15重量部、無煙炭80重量部、金属珪素粉5重量部にコールタールピッチ26重量部を加えて混練し、500×600×2000mmに押出成形し、これをコークスブリーズに埋没して1250℃に焼成した。得られた炭素ブロックの特性を表1の供試品1に示す。全気孔率、通気率及び熱伝導率は本発明に係るアルミニウム溶湯処理用炭素質耐火物の要件を満たしており、電子顕微鏡観察によれば、気孔中にはひげ状結晶が成長し充填していることが観察された。なお、全気孔率はJIS R 7212により、熱伝導率はJIS R 2616と同一原理の高熱伝導度専用装置により、また、通気率はASTM C 577に準じて測定した。このブロックを機械加工して300×350×1500mmの罐4本を製作し、板状断熱材を介して金属ケースに収納連結して長さ6mの移湯罐を製作した。これをアルミニウム溶解炉と取り鍋間に設置し、溶融メタルを1回に2tずつ、1日に30回流した。罐の表面摩擦が小さいので、メタルの流れは極めて順調であり、またメタルに濡れないので凝固メタルの固着は皆無であった。通過メタルを分析したが、金属不純分やアルミニウムカーバイド等による汚染は全く認められなかった。連日使用し、6ヶ月後に、局部的に酸化消耗が進行したので新しい罐と交換した。同条件で従来の高アルミナ質キャストブル罐を使用した場合は、固着メタルを剥すときの損傷が甚だしく、局部補修を繰り返しながらも、寿命は僅か2ヶ月であった。

【0012】実施例 2

人造黒鉛86重量部、金属珪素粉8重量部、アルミナ粉6重量部にフェノールレジンとピッチの合量18重量部を加えて混練し、640×720×3100mmに形込成型し、実施例1と同じ方法で焼成した。得られた炭素ブロックの特性を表1の供試品2に示す。この供試品も本発明に係る軽金属溶湯処理用炭素質耐火物の要件を満たしており、熱伝導率が大で、通気率、平均細孔径が供試品1より、さらに小さい値を示し、孔径1μm以上の粗大気孔は皆無であった。アルミナ粉添加による細孔径化の顕著な効果が認められた。このブロックを実施例1と同様に、加工して長さ6mの移湯罐を作成し、同じ場所と同じように使用した。メタルの流れやメタル離れは実施例1と同様に良好であり、局部酸化が少なく、罐の寿命は12ヶ月に延長された。

【0013】実施例 3

人造黒鉛45重量部、無煙炭40重量部、金属珪素粉7重量部、アルミナ粉8重量部にフェノールレジンとピッチの合量16部を加えて混練し、実施例2と同じ方法で炭素ブロックを製造した。このブロックの特性を表1の供試品3に示す。供試品2と同様に通気率、平均細孔径が小で、孔径1μm以上の粗大気孔は皆無であった。実施例2と同様、アルミナ添加の優れた効果を示している。供試品3のろつぽ形試験筒（外径80mm、高さ65

mm、内径50mm、深さ50mm)に高純度アルミニウム160gを入れ、900℃に48時間保持して不純分の増加量を調べたが、ろつばからのSi, Fe, Ti, Ca, Pの溶出は認められなかった。炭素ブロックから厚さ250mmのブロックを切り出し、これらをアルミニウム合金用の急速溶解炉(掘置式、容量2t)の炉底部に使用した。側壁は高アルミナ質キャストブルで内張りした。炉底も高アルミナ質キャストブルで内張りする従来法では炉底上の残留メタル量が多く、メタルの刺し込み*

*も有るため、合金品種切替え時の炉内清掃に7時間も要するが、炭素ブロック炉底の場合は僅か30分で終了した。使用1年後、炭素ブロックの炉底を調査したが、損傷が少ないので、側壁だけ補修して再使用した。炭素ブロック炉底の寿命は、高アルミナ質キャストブルの2倍以上と推定される。

【0014】

【表1】

軽金属溶湯処理用炭素質耐火物の特性				
項 目		供試品1	供試品2	供試品3
かさ比重	g/cm ³	1.58	1.74	1.71
全気孔率	%	18.0	20.4	18.5
曲げ強さ	kg/cm ²	130	170	145
圧縮強さ	kg/cm ²	450	610	670
熱伝導率	Kcal/mh	12.0	31.5	18.4
透気率	10 ⁻⁴ cc/4	1.8	0.10	0.05
平均細孔径	μm	0.2	0.08	0.05
細孔径分布	>1μm, %	1.8	0	0

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、内張り材からの不純物や介在物によるメタルの汚染が少なくなり、軽金属製品の品質向上が期待される。また、メタルの浸透による内張り材の損傷が少なくなり、内張り材の交換頻度が減少

し廃棄物の発生量が減少する。さらに、1回の張り替えに要する工期、人工、メタル損失も減少するので、本発明の経済的効果は極めて大きい。又、本発明による炭素質耐火物は、軽金属の他、亜鉛等の低融点金属の溶湯処理用にも使用することができる。